

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 79102934.1

⑤ Int. Cl.³: E 21 F 17/00

⑳ Anmeldetag: 13.08.79

⑳ Priorität: 12.08.78 DE 2835451

⑦ Anmelder: Saarbergwerke Aktiengesellschaft, Trierer
Strasse 1, D-6600 Saarbrücken (DE)

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 20.02.80
Patentblatt 80/4

⑦ Erfinder: Klinkner, Hans-Guido, Dr., Grubenweg 20,
D-6670 St. Ingbert (DE)
Erfinder: Culmann, Günter, Im Kuhfeld 1, D-6680
Neunkirchen (DE)

⑭ Benannte Vertragsstaaten: BE FR GB

⑤ Verfahren zum Verfestigen von Kohle und/oder Gestein im Bergbau.

⑦ Bei einem Verfahren zum Verfestigen von Kohle und/
oder Gestein durch Injizieren einer nach ihrem Eindringen
erhärtenden Dispersion werden zur Stabilisierung oder
Klebfestigkeit und zur Verringerung der Abbindezeit einer
Mischung aus konzentrierter Magnesiumchloridlösung, ge-
branntem Magnesit und Bentonitmehl zusätzlich Anteile
von hochaktivem Magnesiumoxid und von einem Abbinde-
verzögerer, beispielsweise Borax, zugesetzt.

EP 0 008 127 A1

ACTORUM AG

Verfahren zum Verfestigen von Kohle und/oder
Gestein im Bergbau

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verfestigen von Kohle und/oder Gestein durch Injizieren einer nach ihrem Eindringen erhärtenden Dispersion aus einer Magnesiumchloridlösung, gebranntem Magnesit, hochaktivem Magnesiumoxid, Bentonit und Wasser.

Derartige Verfahren werden besonders dort angewendet, wo tektonische Störungen den Streckenvortrieb behindern bzw. in Abbaubetrieben Ausböschungen des Kohlestoßes die Kohlegewinnung erschweren.

Voraussetzung für den praktischen Einsatz einer Injektionsdispersion untertage ist neben niedriger Viskosität und guter Verleimungsfähigkeit eine ausreichend lange Aushärtungszeit. Für bestimmte Anwendungsfälle werden dagegen Dispersionen benötigt, die relativ schnell aushärten. Die Aushärtungszeit kann bei einem aus der DT-PS 2204281 bekannten Verfahren durch Veränderung des Verhältnisses der Anteile an Magnesiumchloridlösung, Magnesiumoxid und Bentonitmehl weitgehend variiert werden. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis wird jedoch ein unterer Grenzwert für die Aushärtezeit erreicht, der nicht mehr unterschritten werden kann.

Bekannt ist es aus "Glückauf-Forschungsheft ", Dezember 1976, Heft 6, Seite 243-245, durch Zusatz eines Anteils von 2,5 Gew.-% hochaktiven Magnesiumoxid zu einer Mischung aus konzentrierter Magnesiumchloridlösung, gebranntem Magnesit und Bentonitmehl die Aushärtezeit der Dispersion weiter zu verkürzen und zugleich die sich nach kurzen Standzeiten einstellenden Festigkeitswerte zu verbessern. Nachteilig ist, daß bei Zugabe eines Anteils von mehr als 2,5 Gew.-% hochaktiven Magnesiumoxid die Werte für die Klebkraft im Verlauf des Abbindevorgang ein Minimum durchlaufen, um danach wieder anzusteigen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren der Eingangs genannten Art zu schaffen, bei dem die Abbindezeit der Dispersion relativ kurz ist und bei dem die Werte für die Klebkraft der Dispersion während des Abbindevorgangs kontinuierlich bis zum Endwert ansteigen.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß ein Anteil von mehr als 2,5 Gew.-% an hochaktivem Magnesiumoxid beigemischt wird und daß zusätzlich ein die Abbinde verzögernder chemischer Stoff zugesetzt wird.

Als Abbindeverzögerer geeignete chemische Stoffe sind beispielsweise Borax, Natriumsulfat, Natriumfluorid, Kaliumpermanganat und Ammoniummolybdat.

Die Abbindeverzögerer werden der Dispersion in einer Menge bis zu 1 Gew.-% zugesetzt. Vorteil-

haft ist, daß sich durch den Zusatz des Abbindeverzögerers die Abbindezeit verkürzt, daß die Werte für die Klebkraft kontinuierlich bis zum Endwert ansteigen und daß die Werte für die Klebkraft der ausgehärteten Dispersion höher sind als ohne Zusatz von Abbindeverzögerer.

Hochaktives Magnesiumoxid wird durch Brennen von gefälltem Magnesiumoxid erhalten. Es verbessert die Verleimungsfähigkeit der Dispersion und ermöglicht ein Eindringen in sehr dünne Spalten im Gestein. Eine relativ schnelle Aushärtung der mit hochaktivem Magnesiumoxid versetzten Dispersion erfolgt auch an sogenannten kalten Betriebspunkten untertage. Die Abbindezeit wird nicht proportional zum Anteil an zugesetztem hochaktivem Magnesiumoxid herabgesetzt.

Die Erfindung wird anhand von Versuchsergebnissen näher erläutert. Die bei den Versuchen verwendeten Materialien hatten folgende Eigenschaften: Technischer gebrannter Magnesit enthielt bei der chemische Analyse ca. 86,4 Gew.-% Magnesiumoxid; die technisch konzentrierte Magnesiumchloridlösung hatte ein spezifisches Gewicht von 1,334 g/cm³; hochaktives gefälltes und gebranntes Magnesiumoxid enthielt 99 Gew.-% MgO; das als Abbindeverzögerer im Versuch benutzte Borax lag in Form von Boraxdekahydrat vor.

Die Abbindezeit entspricht der Zeit bis zum Erreichen der Maximaltemperatur der aushärtenden Dispersion. Die Klebkraft der erhärtenden Disper-

sion wird als Scherfestigkeit einer Leimfuge zwischen zwei unglasierten Kacheln gemessen.

Tabelle 1

Zusammensetzung in Gew.-%

Bsp.	MgCl ₂ Lösung	Magne- sit	MgO ge- fällt	Ben- tonit	Borax	Ab- binde- zeit (Min.)
1	52,83	31,45	0	15,72	0	626
2	55,00	32,70	4,1	8,20	0	154
3	55,00	32,70	4,1	8,20	0,14	194
4	55,00	32,70	4,1	8,20	0,27	222
5	55,00	32,70	4,1	8,20	0,55	292

Die Abbindezeit der Dispersion erhöht sich linear mit dem Anteil an zugesetztem Borax.

Tabelle 2

Bsp.	Scherfestigkeit nach			
	24 h	48 h	72 h	168 h
1	23,1	34,6	44,0	-
2	31,6	43,1	42,8	43,6
3	39,3	44,3	46,4	61,7
4	32,2	36,8	48,8	51,7
5	29,0	37,6	40,6	51,1

Ein Zusatz eines geringen Anteils von Boraxdekahydrat erhöht die Scherfestigkeit der ausgehärteten Dispersion und verlängert die Abbindezeit geringfügig.

Anstelle von konzentrierter technischer Magnesiumchloridlösung können auch Magnesiumchlorid-Flocken analog verwendet werden.

Weitere Abbindeverzögerer sind andere borsäure Salze, Phosphate, Fluoride, Sulfate, Permanganate und Molybdate, wobei Na_2SO_4 (Natriumsulfat), NaBO_2 (Natriummetaborat), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Trinatrium-orthophosphat bzw. Natriumphosphat), NaF (Natriumfluorid), KMnO_4 (Kaliumpermanganat), $(\text{NH}_4)_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bzw. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (Ammoniummolybdat) eingehend erprobt wurden und sich ebenso wie Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) bzw. Boraxdekahydrat als geeignet erwiesen haben.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verfestigen von Kohle und/oder Gestein im Bergbau durch Injizieren einer nach ihrem Eindringen erhärtenden Dispersion aus einer Magnesiumchloridlösung, gebranntem Magnesit, hochaktivem Magnesiumoxid, Bentonit und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß ein Anteil von mehr als 2,5 Gew.-% an hochaktivem Magnesiumoxid beigemischt wird und daß zusätzlich ein die Abbindung verzögernder chemischer Stoff zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der chemische Stoff in einer Gewichtsmenge bis zu 1% hinzugefügt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als chemischer Stoff ein Borat hinzugefügt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als chemischer Stoff Borax hinzugefügt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als chemischer Stoff ein Natriumsalz einer Phosphorsäure zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumphosphat hinzugefügt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als chemischer Stoff ein Sulfat hinzugefügt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumsulfat (Na_2SO_4) hinzugefügt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als chemischer Stoff ein Permanganat hinzugefügt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumpermanganat (KMnO_4) hinzugefügt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als chemischer Stoff ein Fluorid hinzugefügt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumfluorid (NaF) hinzugefügt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als chemischer Stoff ein Molybdat hinzugefügt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, daß der chemische Stoff wasserlöslich ist und der Magnesiumchloridlösung zugesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0008127
Nummer der Anmeldung

EP 79 102 934.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.B)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	US - A - 2 543 959 (EASTIN) * Spalte 8, Zeile 15 *	1,5,6	E 21 F 17/00

	GB - A - 1 480 161 (OIL BASE) * Seite 6, Zeile 103 und Seite 7, Zeilen 39 und 40 *	1,3	

A	DE - B2 - 2 204 281 (SAARBERGWERKE) ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.B)
A	FR - A - 416 683 (THE SAGAX WOOD COMPANY) ---		C 04 B 9/12 C 04 B 17/00 E 21 B 33/13 E 21 F 17/00
A	FR - A - 1 037 566 (SOCIETE D'ETUDES POUR LA FABRICATION DE MATERIAUX NOUVEAUX DE CONSTRUCTIONS ET LEURS APPLICATIONS) ---		
A	H. KÜHL, "Zement-Chemie", 3. Auflage, Band III, 1961, VEB-Verlag Technik, Berlin Seiten 299 bis 304 ---		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zitiertenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument B: Mitglied der gleichen Patentfamilie, Übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Berlin	Abschlußdatum der Recherche	26-10-1979
Prüfer	ZAPP		

EPA form 1502.1 06.79



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0008127

EP 79 102 934.1
- Seite 2 -

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	THE OIL AND GAS JOURNAL, 14. März 1977, P.N. PARKER et al. "Additives tailor cement to individual wells" Seiten 54 bis 58 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)

EPA Form 1503.2 06.78